

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-140491

(43)Date of publication of application : 08.06.1993

(51)Int.Cl.

C09D 7/12  
// C09D 5/00  
C09D 5/00

(21)Application number : 03-334029

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 22.11.1991

(72)Inventor : KINOSHITA YUKIYOSHI

## (54) ETCHING-RESISTANT AQUEOUS COATING COMPOSITION FOR METALLIC PLATE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition used in etching metallic plates, which is free from poor wetting in spray coating or the like and poor applicability due to evolution of bubbles.

CONSTITUTION: The objective composition comprises an etching-resistant aqueous coating material for metallic plates, a surface active agent and an acetylenic alcohol compound and/or acetylenic glycol compound.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-140491

(43) 公開日 平成5年(1993)6月8日

(51) IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 7/12	P S L	7211-4 J		
// C 0 9 D 5/00	P P T	6904-4 J		
	P S D	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-334029

(22) 出願日 平成3年(1991)11月22日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 城ノ下 幸慶

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 金属板の水性耐蝕刻性塗料の組成物

(57) 【要約】

【目的】 金属板エッチング時に使用される塗布用水性型耐蝕刻性塗料の組成物に関し、スプレー塗装等による塗工時の濡れ不良や泡の発生による塗工不良を防止した水性型耐蝕刻性塗料を得ること。

【構成】 金属板の水性型耐蝕刻性塗料に、界面活性剤及びアセチレンアルコール系化合物および／またはアセチレングリコール系化合物を添加してなることを特徴とする金属板の水性耐蝕刻性塗料の組成物。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板の水性型耐蝕刻性塗料に、界面活性剤並びにアセチレンアルコール系化合物および／またはアセチレングリコール系化合物を添加してなることを特徴とする金属板の水性耐蝕刻性塗料の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属板（金属箔を含む）エッチング時に使用される塗布用水性型耐蝕刻性塗料の組成物に関する。さらに詳しくは、スプレー塗装等による塗工時の濡れ不良や泡の発生による塗工不良を防止した水性型耐蝕刻性塗料の組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 金属板に所定のパターンを蝕刻する方法としては、金属板上に水性の感光性塗料をスプレー、ロールコート、スクイズコート等により塗布し、その後紫外線等を照射、現像、エッチングを行う光露光法を用いた方法がある。この方法を用いて、多数の微細な開孔部をエッチングにより形成するものとして、表裏に口径の異なる孔を有するカラー受像管用のシャドーマスクがある。

【0003】 シャドーマスクは、多数の微細な電子の透過孔を有しているが、その各々の孔の開孔部の大きさは、一方の面では大きくその反対の面では小さくなっている。これらの大孔及び小孔を形成する工程は、感光膜を形成し、大孔を形成する面には大孔用の、その面と反対の小孔を形成する面には小孔用の、夫々のネガパターンを有するネガ原版を密着させた後、露光、現像を行い未露光部を除去し、エッチング液をスプレー方法により吹き付け、目的とする深さまでエッチングを行う一次エッチングの工程と、一次エッチング後の基材の小孔部側の感光膜上及び小孔部内にエッチング液の抵抗層を形成した後、大孔部が小孔部のエッチング液抵抗層に達し、かつ大孔部の開孔部径が所定の大きさになるまで再度エッチングを行う二次エッチングの工程に大きく分けられる。

【0004】 この二次エッチングの工程で使用されるエッチング液の抵抗層は、エッチング液の抵抗物質を含有する塗料をスプレー等の塗工方法により塗装し、これを乾燥することにより形成されるが、このとき塗膜が小孔開口部にひさし状に突出しているため、塗料の基材に対する濡れが不十分であると、小孔部を抵抗層で完全に充填することができなくなり不良発生の原因となる。また消泡性が悪い場合には、塗膜中に泡が残ることによる塗膜欠陥を生じ、濡れ性が不十分な場合と同様不良発生原因となる。

【0005】 エッチング液の抵抗物質を含有する水性型塗料をスプレー方法等により塗工しエッチング抵抗層を形成しようとする、微細孔内に完全に抵抗層を充填す

2

ることや泡の発生を防ぐことが困難となり、このために欠陥が生じやすくなるという問題点があった。したがって、溶剤型塗料よりも濡れ性が著しく劣り泡の発生し易い水性型塗料をこのような目的に使用することは困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従来の技術では、二次エッチングの工程で使用される金属板に対する水性型塗料の濡れ性を向上させるために界面活性剤の添加、泡を防ぐためには消泡剤をそれぞれ添加することにより問題の解決を試みてきた。通常、水性塗料の濡れ性を上げる場合、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体等の界面活性剤が用いられる。また、発泡防止のためには、鉱油系、油脂系、脂肪酸系、脂肪酸エステル系、アルコール系、シリコン系、ポリアルキレングリコール系、フッ素系等の消泡剤が使用される。また、少量のアルコールやエチレン系及びプロピレン系グリコール等の溶剤を添加することで、これらの界面活性剤や消泡剤の効果を向上させられることもある。しかしながら、これらの一方ないしは双方を用いて、濡れ性、消泡性の問題を同時に解決することは容易ではない。本発明は、以上の問題点を解決するもので、水性塗料でありながら基材に対する濡れ性を有しかつ、抑泡性および消泡性の良好な二次エッチングの工程で使用される金属板に対する水性型耐蝕刻性塗料を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、金属板の水性型耐蝕刻性塗料に、界面活性剤並びにアセチレンアルコール系化合物および／またはアセチレングリコール系化合物を添加してなることを特徴とする金属板の水性耐蝕刻性塗料の組成物である。

【0008】 すなわち、本発明は、エッチング液の抵抗物質として水溶解型ないしはエマルジョン型、例えばスチレン-アクリル系樹脂を、また濡れ促進剤及び消泡剤として界面活性剤及びアルコール類、エチレン系及びプロピレン系グリコールを含有する水溶液に、これらをより効果的に作用させるためにアセチレンアルコール系化合物及びアセチレングリコール系化合物を添加することを特徴とする。

【0009】 通常エッチング液は、塩酸酸性の塩化第二鉄溶液や塩化第二銅溶液等が用いられる。したがって、エッチング液に対する抵抗物質となる樹脂はこれらの酸性溶液に耐性を示すものであれば、何ら制限はない。しかし、最終的には、抵抗物質である樹脂は、除去されるため、望ましくはアルカリにより可溶となるカルボキシル基を有する樹脂である。

【0010】 濡れ性を向上させる界面活性剤としては、

アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、高分子界面活性剤等の、一般に湿潤浸透剤として知られているものが優れている。発泡防止を考慮に入れるならば、これらのうち消泡性の高いもの、あるいは低起泡性のものを用いることが望ましい。

【0011】これらの界面活性剤は、要求される塗料の性能に応じて任意に選ぶことが可能であるが、これらのうちで本発明に最も適するものとしてはジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、特殊反応性界面活性剤、高分子界面活性剤等がある。

【0012】また、これら界面活性剤の添加量は、水溶解型ないしはエマルジョン型の系樹脂に対し0.01～5重量%、より好ましくは0.1～1.0重量%である。界面活性剤の添加量が0.01重量%未満の場合にはその効果を期待することが困難であり、また5重量%を超える場合には塗料の発泡を防止することが困難となる上に、塗料がエッチング液の抵抗層を形成した際の塗膜のエッチング液に対する抵抗性を著しく減少させる原因ともなる。

【0013】次に、これらの界面活性剤と併用される本発明の添加剤であるアセチレンアルコール系化合物及びアセチレングリコール系化合物としては、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、\*

#### 樹脂水溶液 (I)

ステレン-アクリル酸共重合体 (酸価200) 15重量部

精製水 81.7重量部

28重量%アンモニア水 3.3重量部

エチレングリコールモノエチルエーテル 5重量部

【0018】実施例1～4においては上記樹脂水溶液 (I) 100gに対し、表1に示す界面活性剤およびアセチレンアルコール系化合物及びアセチレングリコール系化合物を表1に記載した重量添加し混合した後、その10μlをシャドーマスク用基材に滴下した時の接触角を測定することにより濡れ性を評価した。また、消泡性は、20mlのスクリー管に各10gの試料を秤取り、その試料を振とう器にて1分間振とうして5分間静置した後の起泡高さを測定することにより評価した。

【0019】また比較例1～4においては上記樹脂水溶液 (I) 100gに対しアルキルフェニルエーテル及びアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アセチレンア

\* 3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、及びこれらのエチレングリコールや2-エチルヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール溶液、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールの酸化エチレン付加体 (酸化エチレン付加モル数=3～30)、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等の単独系及びこれらの混合系を用いることができる。

【0014】これらアセチレンアルコール系化合物及びアセチレングリコール系化合物の添加量も界面活性剤と同じく、水溶解型ないしはエマルジョン型の樹脂に対し0.01～5重量%、より好ましくは0.1～1.0重量%である。アセチレンアルコール系化合物及びアセチレングリコール系化合物の添加量が0.01重量%未満の場合は界面活性剤の場合同様その効果を期待することが困難であり、また5重量%を超える場合にはエッチング液の抵抗膜に悪影響を及ぼすこともあるが、その問題に加えて溶液の安定性に悪影響を及ぼし分離を起こし易くなるという問題が新たに生ずる。

【0015】更に、これら界面活性剤とアセチレンアルコール系化合物及びアセチレングリコール系化合物との混合系にアルコール系ないしはエチレン系及びプロピレン系グリコール等の溶剤を添加することで、濡れ性及び消泡性の良好な塗料を得ることができる。また、消泡性が不十分な場合には一般的な消泡剤を併用しても良い。

【0016】

【実施例】以下、実施例にて更に詳細に説明する。

【0017】

ルコール系化合物、アセチレングリコール系化合物を各々単独に表1に記載した量を添加し実施例と同様な方法で評価を行った。結果を表1に示す。

【0020】また、実施例1～4で得られた水性型耐蝕刻性塗料を1次エッチング済みシャドーマスク用基材にスプレー塗工し、100℃で30分間乾燥した塗膜の断面形状を観察したところ、これらの塗膜に消泡不良や濡れ不良による塗膜欠陥は観察されなかった。しかしながら、比較例1～4の水性型耐蝕刻性塗料では塗膜欠陥が観察された。

【0021】

【表1】

		添 加 剤		評価結果	
		添加剤の種類ないしは添加剤の有無	添加量 (g)	接触角 (度)	起泡高 さ(mm)
実 施 例	1	アルキルフェニルエーテル	1.0	0	0
		2,4,7,9-テトラメチル-5-デシノ-4,7-ジオール	0.5		
	2	アルキルフェニルエーテル	0.5	1.2	0
		3,5-ジメチル-1-ヘキシノ-3-オール	1.0		
	3	アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.5	0	僅か
		2,4,7,9-テトラメチル-5-デシノ-4,7-ジオール	1.0		
	4	アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.5	0.8	僅か
		3,5-ジメチル-1-ヘキシノ-3-オール	1.0		
比 較 例	1	アルキルフェニルエーテル	1.0	4.6	22
	2	アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1.0	1.8	34
	3	2,4,7,9-テトラメチル-5-デシノ-4,7-ジオール	0.1	7.0	6
	4	3,5-ジメチル-1-ヘキシノ-3-オール	0.5	8.2	9

## 【0022】

【発明の効果】本発明においては、上述のように混合して得られる塗料をロールコーターやスプレーコーター等の塗工装置により基材上に塗布し、これを乾燥すること

により泡入りや濡れ不良による塗膜欠陥の無い良好な塗膜を得ることができる。本発明により、水性耐蝕刻塗料に係わらず、濡れ、発泡性の極めて少ないものが得られた。